

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-269124  
(43)Date of publication of application : 02.11.1990

(51)Int.Cl. C08G 73/06  
C07D241/42  
C08F299/00  
C08J 5/04

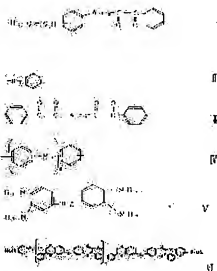
(21)Application number : 02-028505 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
(22)Date of filing : 09.02.1990 (72)Inventor : TOBUKURO KUNIAKI  
ODAGIRI NOBUYUKI

## (54) POLYPHENYLQUINOXALINE RESIN PREPOLYMER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title prepolymer useful as fiber-reinforcing composite material for aerospace devices, having excellent moldability and further oxidation resistance without damaging improved heat resistance and water resistance, containing vinyl groups at both ends.

CONSTITUTION: For example, (A) a vinyl group-containing glyoxalyl compound shown by formula I [Ar2 is only bond valence or group shown by formula II (R2 is CH2, O, CO, SO2 or S)], (B) a tetraamine shown by formula III [Ar1 are group shown by formula IV (n is 0-3; R1 is as shown for R2)] and (C) a bisphenylglyoxalyl compound shown by formula V are subjected to polycondensation in m-cresol to give the aimed prepolymer shown by formula VI.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's



などの問題点を有している。そのためポリイミド以外の各種の耐熱性高分子を繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として使用する試みがなされている。しかし、一般に耐熱性高分子は強化繊維に樹脂が含浸しにくい、成形に高温、高压が必要などといった主として難成形性に起因して実用されるに至っていないのが現状である。

一方、ポリフェニルキノキサリン樹脂はUSP 3, 661, 850などで古くから知られている耐熱、耐水性の優れた耐熱性高分子である。そのため炭素繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として研究されている(例えば、T. T. Stralini et al., J. Appl. Polym. Sci., 17, 3235 (1973)など)。しかし、ポリフェニルキノキサリン樹脂も繊維への含浸性が悪いことや、樹脂の流動性が悪いため成形性が悪く、十分満足できる高性能の複合材料が得られないという欠点を有している。そのため、ポリフェニルキノキサリン樹脂の成形性を改善する試みがなされている。これらの試みはいずれもポリフェニルキノ

キサリン樹脂ブレポリマの両末端に付加重合性の官能基を導入して、付加重合型ポリフェニルキノキサリン樹脂に改質したもので、アリシリック基を導入したもの(USP 3, 748, 307)、アセチレン基を導入したもの(USP 3, 975, 444)ニトリル基を導入したもの(SAMP E, Vol. 8, P 114, 1976)などが知られている。しかし、これらの樹脂はいずれも成形に300℃以上の高温が必要のため、成形温度の低下が重要な課題となっている。

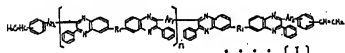
(本発明の目的)

そこで本発明者らは、耐酸化性や耐水性の優れた耐熱性高分子として知られているポリフェニルキノキサリン樹脂の成形性の改善に関して鋭意研究した結果、本発明に到達した。

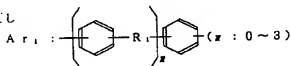
(本発明の構成)

すなわち、本発明者らはポリフェニルキノキサリン樹脂ブレポリマの両末端に付加重合性のビニル基を導入した、下記一般式で表わされるビニル末端ポリフェニルキノキサリン樹脂ブレポリマ

によって、ポリフェニルキノキサリン樹脂の優れた耐熱、耐水性を損うことなく、成形性の改善に成功したのである。



但し



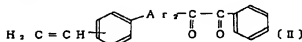
$x: 1 \sim 10$

$\text{R}_1: \text{CH}_3, \text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{S}$

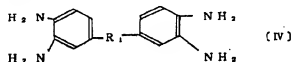
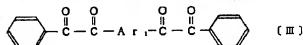
$\text{Ar}_2: \text{結合手のみか又は、}-\text{R}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$

( $\text{R}_2: \text{CH}_3, \text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{S}$ )

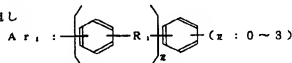
ポリフェニルキノキサリンオリゴマの両末端にビニル基を導入するためには、一般式(II)で表わされるビニル基含有グリオキサリル化合物が有用である。



ポリフェニルキノキサリン樹脂は、テトラアミンとグリオキサリル化合物から縮合重合によって得られるポリマーである。それ故、本発明による熱硬化型ポリフェニルキノキサリン樹脂は原料モノマとして一般式(III)で表わされるテトラアミンと一般式(IV)で表わされるビスフェニルグリオキサリル化合物と一般式(II)で表わされるビ



但し



$\text{R}_1: \text{CH}_3, \text{O}, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{S}$

ニル基含有化合物とから合成することができる。

本発明による熱硬化型ポリフェニルキノキサ

などの問題点を有している。そのためポリイミド以外の各種の耐熱性高分子を繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として使用する試みがなされている。しかし、一般に耐熱性高分子は強化繊維に樹脂が含浸しにくい、成形に高温、高压が必要などといった主として難成形性に起因して実用されるに至っていないのが現状である。

一方、ポリフェニルキノキサリン樹脂はUSP 3, 661, 850などで古くから知られている耐熱、耐水性の優れた耐熱性高分子である。そのため炭素繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として研究されている(例えば、T. T. Stralini et al., J. Appl. Polym. Sci., 17, 3235 (1973) など)。しかし、ポリフェニルキノキサリン樹脂も繊維への含浸性が悪いことや、樹脂の流動性が悪いため成形性が悪く、十分満足できる高性能の複合材料が得られないという欠点を有している。そのため、ポリフェニルキノキサリン樹脂の成形性を改善する試みがなされている。これらの試みはいずれもポリフェニルキノ

キサリン樹脂ブレポリマの両末端に付加重合性の官能基を導入して、付加重合型ポリフェニルキノキサリン樹脂に改質したもので、アリシリック基を導入したもの(USP 3, 748, 307)、アセチレン基を導入したもの(USP 3, 975, 444)ニトリル基を導入したもの(SAMPE, Vol. 8, P 114, 1976)などが知られている。しかし、これらの樹脂はいずれも成形に300℃以上の高温が必要のため、成形温度の低下が重要な課題となっている。

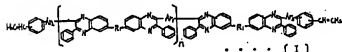
(本発明の目的)

そこで本発明者らは、耐酸化性や耐水性の優れた耐熱性高分子として知られているポリフェニルキノキサリン樹脂の成形性の改善に関して鋭意研究した結果、本発明に到達した。

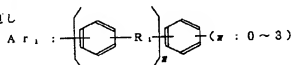
(本発明の構成)

すなわち、本発明者らはポリフェニルキノキサリン樹脂ブレポリマの両末端に付加重合性のビニル基を導入した、下記一般式で表わされるビニル末端ポリフェニルキノキサリン樹脂ブレポリマ

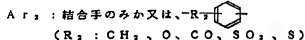
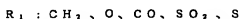
によって、ポリフェニルキノキサリン樹脂の優れた耐熱、耐水性を損うことなく、成形性の改善に成功したのである。



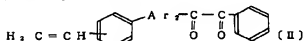
但し



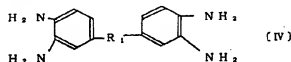
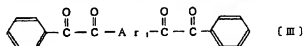
$$x: 1 \sim 10$$



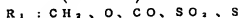
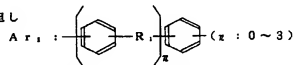
ポリフェニルキノキサリンオリゴマの両末端にビニル基を導入するためには、一般式(II)で表わされるビニル基含有グリオキサリル化合物が有用である。



ポリフェニルキノキサリン樹脂は、テトラアミンとグリオキサリル化合物から縮合重合によって得られるポリマーである。それ故、本発明による熱硬化型ポリフェニルキノキサリン樹脂は原料モノマとして一般式(III)で表わされるテトラアミンと一般式(IV)で表わされるビスフェニルグリオキサリル化合物と一般式(II)で表わされるビ



但し



ニル基含有化合物とから合成することができる。

本発明による熱硬化型ポリフェニルキノキサリ